SEALING AGENT COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL

Patent Number:

JP3188186

Publication date:

1991-08-16

Inventor(s):

NAKAGAWA TOSHIHARU

Applicant(s):

TOSHIBA CORP

Requested Patent: ☐ JP3188186

Application Number: JP19890327233 19891219

Priority Number(s):

IPC Classification:

C09J163/00; C08G59/17; C08G59/18;

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To shorten curing time, to get rid of misalignment of substrates and to improve productivity by incorporating a novolak epoxy resin partially reacted with a (meth)acrylate, a photopolymn, initiator, a heat curing agent and an inorg. filler.

CONSTITUTION: A novolak epoxy resin partially reacted with a (meth) acrylate (A) is obtd. by performing an addition reaction of a novolak epoxy resin (a) (e.g. a phenol-novolak epoxy resin) with (meth)acrylic acid (b) with 0.1-0.9 equivalent of COOH group based on 1 equivalent of epoxy group of the ingredient (a) in the presence of a basic catalyst. 100 pts.wt. (hereinbelow abbreviated as pts.) ingredient A is compounded with 1-25 pts. photopolymn, initiator (B) (e.g. benzil dimethyl ketal), 0.5-15 pts. heat curing agent (C) (e.g. 2-ethyl-4- methylimidazole), 5-100 pts. inorg. filler (D) (e.g. silica) and, if necessary, a photopolymn, accelerator, a reactive diluent, a

coupling agent, a spacer, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

平3-188186

®Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)8月16日

C 09 J 163/00 C 08 G 59/17 59/18 JFM NHG NLE

8416-4 J 8416-4 J 8416-4 J

59/18 NLE 8416-G 02 F 1/1339 5 0 5 9018-

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

会発明の名称

シール剤組成物及び液晶表示パネル

②特 願 平1-327233

②出 願 平1(1989)12月19日

⑫発 明 者 中 川

敏 治

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合

研究所内

勿出 願 人 株式 会 社 東 芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑩代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

呵 如 包

1. 発明の名称

シール剤組成物及び液晶表示パネル

- 2. 特許請求の範囲
- (1) (a) ノポラック型エポキシ樹脂の部分アクリル化物及び部分メタクリル化物のうち少なくとも 1 種、
 - (b) 光重合開始剂、
 - (c) 熱硬化剂、及び
- (d)無改質光填剂

を必須成分として含有することを特徴とするシール利利成物。

(2) 2枚の電極付落板を請求項(1) 記載のシール剤和成物を挟んで重ね合わせた状態でシール剤和成物を硬化させ、2枚の電極付落板間に液晶を封入したことを特徴とする液晶表示パネル。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明はシール剤組成物及びこれを用いた液

品表示パネルに関する。

(従来の技術)

従来、シール剤としては、主として熱硬化型接 若剤(主成分:ピスフェノールA型エポキシ樹脂) が用いられている。また、光(集外線)硬化型接 若剤(主成分:ポリエステルアクリレート)を用 いることも提案されている。

しかし、シール剤として熱硬化型接着剤を使用

一方、シール剤として、光(紫外線)硬化型接 治剤を用いた場合には、硬化が常温、短時間で行 われるため、シール剤の硬化中に2枚の基板間に 横方向のずれが生じたり、ギャップのバラツキが 生じることはない。しかし、シール剤として本来 必要とされる、接着性、耐湿性、高温高湿動作は 験においても液晶の電気光学特性、配向性を劣化 させないなどの特性を先分に満足する光(紫外線)

プを調整するためのスペーサを配合してもよい。 また、本発明の液晶表示パネルは、 2 枚の磁極 付基板を前記シール剤組成物を挟んで重ね合わせ た状態でシール剤組成物を硬化させ、 2 枚の電極 付基板間に液晶を封入したことを特徴とするもの

以下、水発明を更に詳細に説明する。

である。

本発明において、(a) 成分のベースポリマーとして用いられるノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ピスフェノール A-ノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。より具体的には以下のような樹脂が挙げられる。

ビスフェノール A-ノボラック型エポキシ樹脂と、 しては、エピクロン N-880. N-885(大日本インキ化 硬化型接着剤は開発されていない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は前記課題を解決するためになされたものであり、シール剤として本来必要とされる特性を維持しつつ、短時間で硬化することが可能であり、生産性を向上することができ、しかも基板間の位置ずれやギャップ不良をなくことができるシール剤組成物を提供し、液品表示パネルの少留まりを向上することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明のシール剤組成物は、(a) ノボラック型エポキシ樹脂の部分アクリル化物及び部分メタクリル化物のうち少なくとも 1 種、(b) 光重合開始剤、(c) 熱硬化剤、及び(d) 無機質充填剤を必須成分として含有することを特徴とするものである。

本発明のシール剤組成物には、前記以外の成分 として、粘度を調整するための反応性希釈剤、接 着性を向上させるためのカップリング剤、ギャッ

学蝌製)、エピコート E157.1175 (油化シェルエポキシ蝌製)などがある。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、エピクロンN-665.N-670.N-673(大日本インキ化学 (材型)、スミエポキシESCN220L.ESCN220M(住友化学工業(材型)、ECN1235.ECN1273.ECN1280(チバガイギー(材型)などがある。

酸基が 0.1未満であると、反応生成物(ノボラック型エポキシ樹脂の部分アクリル化物、部分メタクリル化物)の紫外線硬化性が低下するため、後述するようにギャップ調整後にシール剤組成物に紫外線照射しても仮留め効果が得られない。エポキシ 苫 1 当量に対してカルボン酸 基が 0.9当量を超えると、シール剤組成物の硬化物の高温高湿下における接着性が低下し、しかも液晶の電気光学特性、配向性を極端に劣化させる。

本発明において、(b) 成分の光重合開始剤は、 光 (紫外線) 照射により(a) 成分 (及び反応性希 択剤) を重合させるものであり、この作用を示す ものであれば特に限定されない。 光重合開始剤と しては、ピアセチルアセトフェノン、ベンソフェ ノン、ベンジル、ベンソイルイソブチルエーテル、 ベンジルジメチルケタール、 (1-ヒドロキシー) ロヘキシル) フェニルケトン、 (1-ヒドロキシー) ーメチルエチル) フェニルケトン、 p-イソブロピ ル・α・ヒドロキシイソブチルフェノン、ジエチ ルチオキサントン、エチルアンスラキノン、ピス

グアニジン誘導体としては、 ο-トリルビグアニド、 α-2.5- ジメチルフェニルビグアニド、 α. ω -ジフェニルビグアニド、 5-ヒドロキシナフチル-1-ビグアニド、 p-クロルフェニルビグアニド、 α -ベンジルビグアニド、 α. ω-ジメチルビグアニド、 1.3-ジフェニルビグアニジンなどが挙げられる。より具体的には、ハードナーHT2833、ハードナー HT2844 (チバガイギー 44) 別 などがある。

(ジエチルアミノ) ベンソフェノンなどが挙げられる。これらの光重合開始剤は、1程又は2程以上が用いられる。

(b) 成分の光重合開始制の配合制合は、(a) 成分100重量部に対して1~25重量部、好ましくは3~20重量部とすることが望ましい。(a) 成分100重量部に対して光重合開始剤が1重量部未満であると、シール剤組成物の光硬化性が劣る。(a) 成分100重量部に対して光重合開始剤が25重量部を超えると、シール剤組成物の硬化後の接着性などが低下し、シール剤が刻がれやすくなる。

また、(b) 成分の光重合閉始剤に加えて、光重合促進剤を添加してもよい。光重合促進剤としては、エチル (p-ジメチルアミノ) ベンソエート、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を用いることが好ましい。

本発明において、(c) 成分の熱硬化剂は、加熱により(a) 成分(及び反応性希釈剂) のエポキシ 甚を架構させるものである。エポキシ甚を架構させると、シール剤和成物の硬化物の接着性、耐湿

ジアミノトリアジン竹格をもつイミダソール誘導体としては、2.4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダソール-1')エチル-S-トリアジン、2.4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダソール-1')エチル-S-トリアジンなどが挙げられる。より具体的には、キュアソールAZINE(四国化成工業舗製) などがある。

(c) 成分の熱硬化剤の配合割合は、(a) 成分100重量部に対して0.5~15重量部、好ましくは1~10重量部とすることが望ましい。(a) 成分100重量部に対して熱硬化剤が0.5重量部未満でも、15重量部を超えても、シール剤組成物の硬化物の接着性、耐薬品性が低下し、高温高湿動作試験での液晶の特性劣化が早まる。

本発明において、(d) 成分の無機質充填剤は、シール剤にチクソトロピック性を与えるために用いられる。無機質充填剤としては、シリカ、クルク、アルミナなどが挙げられる。

(d) 成分の無機質充填剤の配合割合は、(a) 成分 100 重量部に対して 5~100 重量部とすることが望ましい。シール剤に要求されるチクソトロピ

ック性の度合はシール剤の塗布方法により変わる ため、それに応じて適宜配合割合を変える。 ただ し、無機質充填剤の配合割合が多すぎると、 シー ル剤組成物の硬化物の接着性が低下する。

前述したように、本発明のシール剤組成物には、 前記以外の成分として、粘度を調整するための反 応性希釈剤、接着性を向上させるためのカップリ ング剤、ギャップを測整するためのスペーサを配 合してもよい。

シール削組成物の粘度を調整するために用いられる反応性希釈剤としては、エポキシ基を行する もの又はアクリル基を行するものが挙げられる。

接着性を向上させるために用いられるカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤が挙げられる。

チタネート系カップリング削としては、ビス (トリエタノールアミン) ジイソプロピルチクネ ート、ビス (トリエタノールアミン) ジプチルチ タネート、ビス (トリエタノールアミン) ジメチ トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル (例えばED505(旭程化料型))、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル (例えばED506(旭茂化斜型))などを用いることもできる。

アクリル基を有する反応性希 釈剤としては、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、メリトールトリアクリレート、ペンタエリトスリトールトラアクリレート、スクリレートなどが挙げられる。

反応性希釈剤の配合剤合は、(a) 成分100重量 部に対して40重量部以下であることが望ましい。 (a) 成分100重量部に対して反応性希釈剤が40重 量部を超えると、シール剤組成物の硬化物の接着 性や高温高限下での液晶の特性が低下する。

これらのカップリング剤は1種又は2種以上が 用いられる。

カップリング剤の配合割合は、(a) 成分100重量部に対して0.1~4重量部であることが望ましい。(a) 成分100重量部に対してカップリング剤の配合効果が0.1重量部未満ではカップリング剤の配合効果

が充分に現れない。 (a) 成分100重量部に対してカップリング剤が4重量部を超えると、シール剤 組成物中の余剤のカップリング剤が液晶層へ流出 し、液晶の配向性などに懸影響を与える。

スペーサとしては、ポリマーピーズであるミクロパールSP(積水ファインケミカル桝製)、ガラスロッドであるマイクロロッドPF(日本電気硝子桝製)などがある。

更に、本免明のシール削組成物には、必要に応じて、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤などを 添加してもよい。また、アクリル茲又はメタクリ ル基による架構密度を上げる目的で、ラウロイル パーオキサイド、ベンソイルパーオキサイド、ジ クミルパーオキサイドなどの過酸化物を添加して もよい。

以下、本発明のシール刺組成物を用いて液晶炎 示パネルをシールする方法の一例を説明する。

まず、 2 枚の電極付基板、例えばアレイ基板及びカラーフィルタ基板を用意する。一方の電極付基数(アレイ基板)の表面には、画面領域に背膜

る。この状態でシール利組成物の全面又は部分的に数個所に紫外線を照射して硬化させて仮留めする。更に、2枚の電極付基板を照ね合わせでで自動したパネルをオーブン中、100~200℃で自時間加熱硬化させ、硬化を完了させる。なお、この際には、パネルを加圧していても、していなくてもよい。最後に、液晶性入口から液晶を注入し、液晶性入口を整いで液晶を割入することにより、液晶とデバネルを作数する。

(作 用)

含有しているので、その硬化物は接着性、耐湿性に 優れており、高温高湿動作試験において液晶の 電気光学特性、配向性の劣化を抑制することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。 最初に、合成例1又は2に示すような方法で、 (a) 成分であるノボラック型エポキシ樹脂の部分 アクリル化物又は部分メタクリル化物を合成した。 なお、文中の「部」は全て「重量部」を表わす。 合成例 1

エポキシ 当 旦 1 7 6の 被状フェノールノボラック型エポキシ 樹脂 (油化シェルエボキシ 榊裂、エピコート 152)1000部を 80℃で 還流 撹拌しながら、 p-メトキシフェノール 2 部及びトリフェニルホスフィン 5 部を溶解したアクリル酸 2 4 5部を加え、前記 温度を維持したまま 5 時間、空気を送り込みながら撹拌して反応させた。 こうして 60% アクリル 化フェノールノボラック型エポキシ樹脂を合成した。

合成例2

エポキシ当量210のピスフェノール N-ノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ 開製、エピクロン N-880)1000部にベンゼン200部を加え、80℃で 湿流投控しながら、p-メトキシフェノール 2 部及びトリフェニルホスフィン 5 部を溶解させた。次に、この溶液中に空気を送り込みながら、アクリル酸 2 7 4 郷を加え、前記温度を維持したまま 5 時

尖施例2

部分アクリル化ノボラック型エポキシ協能として 60% アクリル化フェノールノボラック型エポキシ 切脂を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシール列組成物を割裂した。

実施 例 3

部分アクリル化ノボラック型エポキシ樹脂として80%アクリル化クレソールノボラック型エポキシ樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にしてシール剤組成物を調製した。

実施例4

部分アクリル化ノボラック型エボキシ樹脂として80%アクリル化フェノールノボラック型エボキシ樹脂を用い、熱硬化剤として2.4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダソール-1')エチル-S-トリアジンを用いた以外は、実施例1と同様にしてシール剤組成物を調製した。

比較例1

市阪の一液性熱硬化型のエポキシ接着剤(住友3H製、032)をそのままシール剤として用いた。

間反応させた。こうして 80% アクリル化ビスフェ ノール A-ノ ボラック 型エボキシ 樹脂の溶液を得た。 その後、エバボレータを用い、溶媒のベンゼンを 試圧除去することにより、日的の 樹脂の みを得た。 その他のノボラック型エボキシ 樹脂の 部分 アク リル化物又は部分メタクリル化物も合成例 1 又は 2 と同様にして合成した。

火施例1

80%アクリル化ピスフェノール A-ノボラック型エボキシ 協能 80部、トリメチロールプロバントリアクリレート (反応性希釈剤) 20部、ベンジルジメチルケタール (光重合開始剤) 6部、2.4-ジエチルチオキサントン (光重合開始剤) 2部、ピス (ジエチルアミノ) ベンソフェノン (光重合開始剤) 2部、2-エチルー4-メチルイミダソール (熱硬化剤) 2部、エアロジル (無機質充填剤) 10部、ィーグリシドキシブロピルトリメトキシシラン (カップリング剤) 0.5部をロールで混練してシール剤組成物を調製した。

比較例2

市販の変性ポリエステルをベースポリマーとする紫外線硬化型接着剤(ソニーケミカル開製、17 A16)をそのままシール剤として用いた。

得られた実施例1~4の各シール剤組成物に 5.5m 後のピーズ状スペーサを0.7% 准入し、デ ィスペンサーを用いて一方の地極付基板上に所定 のパターンとなるように塗布し、画面領域に5.5 ma 僅のピーズ状スペーサを散布した後、他方の電 極付茲板を重ね合わせ、ギャップ厚5.8mmになる までプレスで均一に加圧した。このプレス機の型 は、上型又は下型のいずれか一方が紫外線透過性 のガラス又はブラスチックでできているか、型を 通して2枚の電極付益板間のシール創組成物の一 部に紫外線が照射されるような構造を有している。 次に、プレスで加圧した状態で10mW/cm²の集 外線を約100秒照射してシール剤組成物を硬化さ せ、更にプレスの型をはずした後、紫外線を約60 秒照射してシール剤組成物を硬化させることによ り仮留めした。その後、2枚の電磁付益板を重ね

合わせて仮留めしたパネルをオープンに入れ、 150℃で1時間加熱してシール剤相威物を完全に 硬化させた。

なお、比較例1のシール剤では紫外線照射を行わず、比較例2のシール剤では加熱硬化を行なわなかった以外は前記と同様にしてシール剤を硬化させた。

以上のようにして、実施例1~4及び比較例1、2について各100個のパネルを組み立て、以下のような評価を行った。まず、実施例1~4及び比較例1、2で基板間の位置ずれ及びギャップ不良の発生率を調べた。また、各パネルに液晶を注入した後、65℃、90% RH、500時間の条件で高温高湿動作試験を行い、液晶の配向乱れの発生の行無を調べた。

また、各シール剤を40℃で保存し、その粘度が 1.2倍に増粘するまでの時間(シェルフライフ) を調べ、実施例 1 のシェルフライフを基準として 各シール剤のシェルフライフを相対比較した。

これらの結果を第1 表に示す。

硬化型のものに比べて優れている。

出顾人代理人 弁理士 给 江武彦

第 1 表

	位置ずれ・ ギャップ不良 の発生率 (%)	高温高湿動作 試験による 液晶配向乱れ の有無	シェルフライフ の相対比較 (火施例1 基準)
実施例1	0	無	1
火施例2	0	無	0.9
実施例3		· 無	0.9
火施例4	0	無	1.0
J七校例 1	20	H	0.6
比較例2	0	有	1.0

[発明の効果]

以上詳述したように本発明のシール利組成物は、シール剤として本来必要とされる、接着性に優れ、高温高温動作試験においても品でいる。また、本発明のシール利組成物は、短時間で硬化することがであり、生産性を向上することができ、しかも透板間の位置すれやギャット利組成物は、シェルフライフの点でも従来